

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110230

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-304774

(71)Applicant : YUASA CORP
KANSAI ELECTRIC POWER CO INC:THE

(22)Date of filing : 04.10.2000

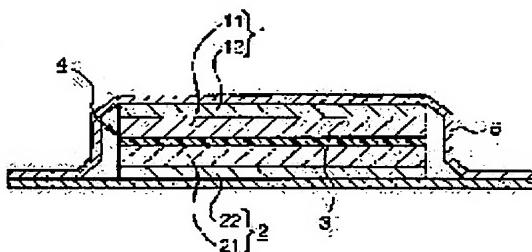
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE
IDO SHUICHI
SANO SHIGERU
TAKEUCHI KENICHI

(54) NON-ACQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-acqueous electrolyte lithium secondary battery having high safety and sufficient level battery performance.

SOLUTION: In the non-acqueous electrolyte lithium secondary battery using non-acqueous electrolyte as electrolyte, the non-acqueous electrolyte contains salt dissolving at a normal temperature as a main constituent component and lithium salt of 0.5 mol/l or more, the salt dissolving at the normal temperature is formed by quaternary ammonium organic substance cation and anion composed of non-metallic element only, and the lithium salt is formed by lithium and anion composed of non-metallic element only.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-110230
(P2002-110230A)

(43)公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40

テ-マート[®] (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-304774(P2000-304774)

(22)出願日 平成12年10月4日 (2000.10.4)

(71)出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号
000156938
(71)出願人 関西電力株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号
(72)発明者 中川 裕江
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葵 (外1名)

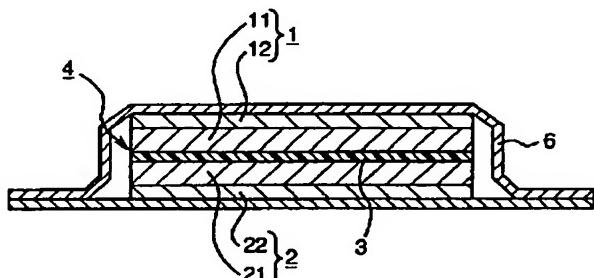
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高い安全性を有し且つ充分なレベルの電池性能を有する非水電解質リチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】 電解質として非水電解質を用いた非水電解質リチウム二次電池において、非水電解質が、常温溶融塩を主構成成分として含有しており、且つ、リチウム塩を0.5mol/1以上含有しており、常温溶融塩が、4級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されており、リチウム塩が、リチウムと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されていることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質として非水電解質を用いた非水電解質リチウム二次電池において、
非水電解質が、常温溶融塩を主構成成分として含有しており、且つ、リチウム塩を0.5 mol/l以上含有しており、常温溶融塩が、式(I)で示される骨格を有する4級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されており、

【化1】

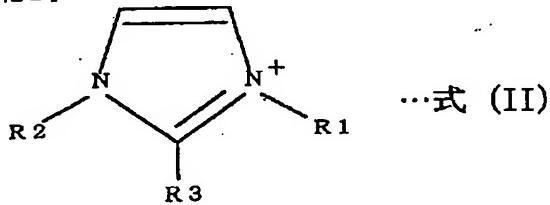


リチウム塩が、リチウムと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されていることを特徴とする非水電解質リチウム二次電池。

【請求項2】 非金属元素のみからなるアニオンが、B₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、N(CF₃SO₂)₂(CF₃SO₂)⁻、C(CF₃SO₂)₂⁻及びC(C₂F₅SO₂)₂⁻の内から、任意に選択されている請求項1記載の非水電解質リチウム二次電池。

【請求項3】 4級アンモニウム有機物カチオンが、式(II)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンである請求項1記載の非水電解質リチウム二次電池。

【化2】



(R₁, R₂: C_nH_{2n+1}, n=1~6
R₃: H又はC_nH_{2n+1}, n=1~6)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温溶融塩を含有した非水電解質を電解質として用いた非水電解質リチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその課題】近年、電子機器用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などにおいては、高性能化及び小型化が進んでおり、高エネルギー密度化が要望されており、それ故、種々の非水電解質を用いたリチウム二次電池が注目されている。

10 【0003】一般に、リチウム二次電池においては、正極に、リチウムイオンを吸収放出するリチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸収放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、常温で液体の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる電解液が用いられている。そして、電解質に用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられる。

20 【0004】しかしながら、上記有機溶媒は、一般に、揮発しやすく、引火性も高く、それ故に可燃性物質に分類されるものであるので、上記リチウム二次電池、特に電力貯蔵用電源、電気自動車用電源などに用いる比較的大型のリチウム二次電池においては、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性に、問題があった。

20 【0005】そこで、有機溶媒のような可燃性物質を主成分として含まない、安全性に優れた、非水電解質リチウム二次電池が提案されている。例えば、特開平4-349365号、特開平10-92467号、特開平11-86905号、特開平11-260400号などにおいて提案されている非水電解質リチウム二次電池においては、正極に、リチウム金属酸化物が用いられ、負極に、リチウムイオンを吸収放出する炭素材料や、リチウム金属、リチウム合金などが用いられ、電解質として、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩とリチウム塩とを含有したものが用いられている。上記非水電解質リチウム二次電池においては、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩が、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、且つ、難燃性又は不燃性を有するので、安全性が優れている。

【0006】しかし、上記非水電解質リチウム二次電池においては、サイクル特性や充放電効率特性が劣るという問題があった。その理由は、次のように考えられる。即ち、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶

40 融塩は、一般に、還元電位が比較的貴である。一方、非水電解質リチウム二次電池の負極活物質の作動電位は、一般に、金属リチウム電位（水溶液の場合-3.045 V vs. NHE）と同等であり、非常に卑である。それ故、非水電解質中の4級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

50 【0007】また、特開平4-349365号記載の非水電解質には、次のような問題があった。即ち、ハロゲン化アルミニウムイオン（例えばAlCl₄⁻）の腐食性に因り、

リチウム電池に用いた場合に電池性能を劣化させてしまう。また、ハロゲン化アルミニウムは、一般に、激しい反応性を有するので、取扱いが困難である。

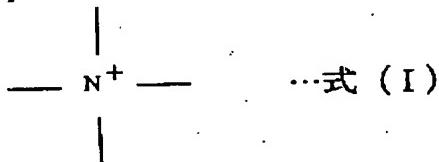
【0008】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、高い安全性を有し、且つ、充分なレベルの電池性能を有する、非水電解質リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、電解質として非水電解質を用いた非水電解質リチウム二次電池において、非水電解質が、常温溶融塩を主構成成分として含有しており、且つ、リチウム塩を0.5mol/l以上含有しており、常温溶融塩が、式(I)で示される骨格を有する4級アンモニウム有機物カチオンと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されており、リチウム塩が、リチウムと、非金属元素のみからなるアニオンとで、形成されていることを特徴としている。

【0010】

【化3】



【0011】常温溶融塩とは、常温において少なくとも一部が液状を呈する塩をいう。常温とは、電池が通常作動すると想定される温度範囲をいう。電池が通常作動すると想定される温度範囲とは、上限が100°C程度、場合によっては60°C程度であり、下限が-50°C程度、場合によっては-20°C程度である。例えば、「溶融塩・熱技術の基礎」(溶融塩・熱技術研究会編・著)に記載されているような、各種電析などに用いられるLi⁺、CO₃²⁻、Na⁺、CO₃²⁻、K⁺、CO₃²⁻などの無機系溶融塩は、融点が300°C以上のものが大半であるので、電池が通常作動すると想定される温度範囲内で液状を呈するものではなく、本発明における常温溶融塩には含まれない。

【0012】式(I)で示される骨格を有する4級アンモニウム有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダソリウムイオン、トリアルキルイミダソリウムイオンなどのイミダソリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、アルキルビリジニウムイオン、ピラゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオンなどが挙げられる。特に、式(II)で示される骨格を有するイミダソリウムカチオンが好ましい。

【0013】なお、テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、トリメチルエチルアンモニウムイオン、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイ

(3)
4

オンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】また、アルキルビリジニウムイオンとしては、N-メチルビリジニウムイオン、N-エチルビリジニウムイオン、N-プロピルビリジニウムイオン、N-ブチルビリジニウムイオン、1-エチル-2-メチルビリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルビリジニウムイオン、1-ブチル-2-, 4-ジメチルビリジニウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてよい。

【0016】非金属元素のみからなるアニオンとは、例えばハロゲン化アルミニウムイオンのような金属元素を含むアニオンではないものを言う。4級アンモニウム有機物カチオンと非金属元素のみからなるアニオンとが常温溶融塩を形成する組み合わせは、具体的には、次のような組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

①N-ブチルビリジニウムカチオンの場合には、BF₄⁻、CF₃SO₃⁻など。

②トリメチルヘキシルアンモニウムカチオンの場合には、N(C₂F₅SO₃)₂⁻、N(C₂F₅SO₃)₃⁻など。

③1-エチル-3-メチルイミダソリウムカチオンの場合には、BF₄⁻、CF₃SO₃⁻、N(C₂F₅SO₃)₂⁻、N(C₂F₅SO₃)₃⁻など。

④1-メチル-3-ブチルイミダソリウムカチオンの場合には、BF₄⁻、PF₆⁻など。

【0017】リチウム塩に用いる非金属元素のみからなるアニオンは、常温溶融塩に用いる非金属元素のみからなるアニオンと、同じでも異なってもよい。リチウム塩としては、具体的には、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₃)₃、LiC(CF₃SO₃)₂、LiC(C₂F₅SO₃)₃などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてよい。

【0018】正極活物質としては、特に限定されないが、一般に、リチウム二次電池に使用されるリチウムイオンを吸蔵放出する各種リチウム金属酸化物や、他の金属酸化物を、用いることができる。例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂、LiMn₂O₄、MnO₂、V₂O₅などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてよい。

【0019】負極活物質としては、特に限定されないが、一般に、リチウム二次電池に使用されるリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料(例えば、グラファイト

系材料、コークス系材料、炭素繊維、樹脂焼成炭素など)、金属リチウム、金属リチウムを主成分とする各種リチウム合金(例えば、Li-Al合金など)、各種リチウム金属酸化物、他の金属酸化物(例えば、WO₃、MoO₃、TiS₂、Li_xTi_{1-x}O₄など)を、用いることができる。

【0020】特に、Li_xTi_{1-x}O_yで表されるスピネル型構造を有する酸化物焼成体を、負極活物質として用いるのが好ましい。ここで、4/3≤x≤7/3であり、0≤y≤5/3である。また、置換元素Lは、Ti及びOを除く、2~16族の元素であり、具体的には、Be、B、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ta、W、Au、Hg、Pbなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この負極活物質は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。この負極活物質を用いた場合には、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が、金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなり、電解質などを還元分解する作用が非常に小さくなると考えられる。その結果、サイクル特性や充放電効率特性が更に良好となる。

【0021】なお、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、高分子を複合化することによって、ゲル状に固体化して用いてもよい。上記高分子としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリフッ化ビニリデンなどや、各種の、アクリル系モノマー、メタクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマー、アリル系モノマー、スチレン系モノマーなどのモノマーの重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0022】また、本発明における非水電解質は、リチウム塩及び常温溶融塩の他に、常温で液状である有機溶媒を含有してもよい。該有機溶媒としては、一般に、リチウム二次電池用電解液に使用される有機溶媒を使用でき、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ヤープチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。但し、これらの有機溶媒を多量に含有せることは好ましくない。何故なら、上記有機溶媒の添加量が多すぎると、上記有機溶媒の前述したような引火性のために、非水電解質が引火性を帯び、充分な安全性が

得られなくなる可能性があるからである。なお、リチウム二次電池用電解液に一般に添加される難燃性溶媒である、リン酸エステルを、用いることもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリペーフルオロエチル)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてもよい。

【0023】請求項1記載の発明においては、非水電解質が、4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性を確実に備えたものとなる。従って、そのような非水電解質を備えた電池は、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性及び高温環境下における安全性が、優れたものとなる。

【0024】しかも、常温溶融塩が、非金属元素のみからなるアニオンを用いて形成されており、ハロゲン化アルミニウムイオンを含んでいないので、ハロゲン化アルミニウムイオンに起因した電池性能の劣化や取扱いの困難さは生じない。また、リチウム塩が、非金属元素のみからなるアニオンを用いて形成されているので、上記常温溶融塩を含有した非水電解質は良好に液体状態を維持する。

【0025】また、非水電解質にリチウム塩を含有させると、還元電位が一般に比較的貴である4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩を用いた場合でも、非水電解質としての還元電位が卑な電位にシフトする現象が認められる。そして、本発明では、特に、非水電解質がリチウム塩を0.5mol/l以上含有しているので、非水電解質の還元電位が金属リチウム電位(水溶液の場合-3.045V vs. NHE)と同等又は更に卑な電位にシフトすることとなり、それ故、電解質中の4級アンモニウム有機物カチオンや負極活物質そのものが還元分解されてしまうのが防止され、従って、サイクル特性や充放電効率特性が優れたものとなる。なお、リチウム塩の含有量が0.5mol/l未満であると、非水電解質の還元電位のシフトが充分ではなくなり、本発明の効果を充分に得ることができない。逆に、リチウム塩の含有量が3mol/lを超えると、非水電解質の融点が上昇し、常温で液状を保つのが困難となる。従って、リチウム塩の含有量は、0.5~3mol/lの範囲が好ましく、更には0.5~2mol/lの範囲が好ましい。

【0026】また、常温溶融塩とリチウム塩が共存しているので、非水電解質が凝固点降下を起こし、比較的低温下でも液体状態を保つ効果が発揮され、低温環境下に

における電池性能が充分なレベルに保持される。

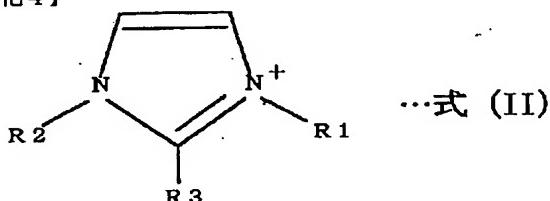
【0027】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、非金属元素のみからなるアニオンが、 $B\bar{F}_4^-$ 、 $P\bar{F}_6^-$ 、 $C_1O_4^-$ 、 $C\bar{F}_3SO_4^-$ 、 $N(C\bar{F}_3S\bar{O}_2)_2^-$ 、 $N(C_2\bar{F}_3SO_2)_2^-$ 、 $N(C\bar{F}_3SO_2)_2^-$ 、 $(C_4\bar{F}_3SO_2)_2^-$ 、 $C(C\bar{F}_3SO_2)_2^-$ 、及び $C(C_2\bar{F}_3S\bar{O}_2)_2^-$ の内から、任意に選択されているものである。

【0028】請求項2記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮される。

【0029】請求項3記載の発明は、請求項1記載の発明において、4級アンモニウム有機物カチオンが、式(II)で示される骨格を有するイミダゾリウムカチオンであるものである。

【0030】

【化4】



(R₁, R₂: C_nH_{2n+1}, n=1~6

R₃: H又はC_nH_{2n+1}, n=1~6)

【0031】イミダゾリウムカチオンにおいて、ジアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられ、トリアルキルイミダゾリウムイオンとしては、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-ブロビルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】なお、これらのカチオンを有する常温溶融塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上混合して用いてよい。

【0033】請求項3記載の発明においては、常温溶融塩の好ましい特性、即ち、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく且つ難燃性又は不燃性を有するという特性が、効果的に発揮され、しかも、非水電解質中のリチウムイオンの移動度が充分に得られる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態を詳細

に説明するが、本発明はこれらの記述に限定されるものではない。

【0035】(実施例1) 図1は本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。この非水電解質リチウム二次電池は、正極1、負極2、及びセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム6とで構成されている。正極1は正極合剤11が正極集電体12の一面に塗布されて構成されており、負極2は負極合剤21が負極集電体22の一面に塗布されて構成されている。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム6は、極群4を覆い、その四方が熱溶着されて極群4を封止している。

【0036】次に、上記構成の非水電解質リチウム二次電池の製造方法を説明する。正極1は次のようにして得た。即ち、正極活物質であるLi_{1+x}Ti_{1-x}O₄と、導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる正極集電体12の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、正極集電体12に正極合剤11が塗布されてなる正極1を得た。

【0037】負極2は次のようにして得た。即ち、負極活物質であるLi_{1+y}Ti_{1-y}O₄と、導電剤であるケッシュエンブラックとを混合し、更にこれに、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を、アルミ箔からなる負極集電体22の一面に塗布した後、乾燥し、混合物の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。こうして、負極集電体22に負極合剤21が塗布されてなる負極2を得た。

【0038】極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間に、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ3を配し、負極2、セパレータ3、及び正極1を積層することによって、構成した。

【0039】非水電解質は次のようにして得た。即ち、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン(EMI⁺)とテトラフルオロホウ酸イオン(BF₄⁻)とからなる常温溶融塩(EMIBF₄)1リットルに、1モルのLiBF₄を溶解させた。

【0040】そして、非水電解質に極群4を浸漬することにより、極群4に非水電解質を含浸させた。

【0041】こうして得た電池を本発明電池Aと称する。本発明電池Aの設計容量は、10mAhである。

【0042】(実施例2) 非水電解質として、1リットルのEMIBF₄に0.5モルのLiBF₄を溶解したものを用い、その他は本発明電池Aと同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を本発明電池Bと称する。

【0043】(実施例3) 非水電解質として、1リット

ルのEMIBF₄に2モルのLiBF₄を溶解したものを用い、その他は本発明電池Aと同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を本発明電池Cと称する。

【0044】(実施例4) 負極活物質としてグラファイトを用い、その他は本発明電池Cと同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を本発明電池Dと称する。

【0045】(比較例1) 非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合してなる混合溶媒1リットルに、1モルのLiBF₄を溶解したものを用い、その他は本発明電池Aと同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池Eと称する。

【0046】(比較例2) 非水電解質として、1リットルのEMIBF₄に0.3モルのLiBF₄を溶解したものを用い、その他は本発明電池Dと同じとして、非水電解質リチウム二次電池を得た。この電池を比較電池Fと称する。

【0047】(性能試験)

(1) サイクリックボルタメントリーの測定

本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質と、EMIBF₄とについて、サイクリックボルタメントリーを測定した。

【0048】[測定条件] 作用電極にはPtを用い、スイープ電位範囲は自然電極電位～-2V vs. Li/Li⁺とし、スイープ速度は5mV/secとした。

【0049】[結果] 図2は測定結果であるサイクリックボルタモグラムを示す。図2からわかるように、EMIBF₄では、1.1V vs. Li/Li⁺付近からEMI⁺の還元分解に由来すると考えられる還元ピークが見られる。これに対し、本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質では、リチウム塩の含有量に応じて非水電解質の還元ピークが卑な電位にシフトするという現象が認められた。特に、リチウム塩を0.5mol/l以上含有した、本発明電池A、B、Cに用いた各非水電解質では、非水電解質の還元電位が金属リチウム電位と同等又は更に卑な電位にシフトした。

【0050】(2) 冷却試験

本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質と、EMIBF₄とについて、冷却試験を行った。

【0051】[試験方法] 各非水電解質及びEMIBF₄を試験管に10ml採取して密封し、-15℃の冷媒槽中に浸漬し、1時間放置した。

【0052】[結果] EMIBF₄は結晶化したが、本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質は結晶化しなかった。即ち、本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質では、常温溶融塩とリチウム塩とが共存することによって、非水電解質が凝固点降下を起こし、比較的低温下でも液体状態を保つ効

果が確認された。

【0053】(3) 充放電サイクル試験

本発明電池A、B、C、D及び比較電池E、Fについて、充放電サイクル試験を行った。

【0054】[試験条件] 試験温度は20℃とした。充電は、電流1mA、本発明電池A、B、C及び比較電池E、Fの終止電圧2.6V、本発明電池Dの終止電圧4.1Vで、定電流充電とした。放電は、電流1mA、本発明電池A、B、C及び比較電池E、Fの終止電圧1.2V、本発明電池Dの終止電圧2.7Vで、定電流放電とした。

【0055】[結果] 図3は本発明電池A、B、C、D及び比較電池E、Fの充放電サイクル特性を示す。なお、電池設計容量との比率を放電容量(%)とした。図3からわかるように、比較電池Fでは、充放電初期でも略70%の放電容量しか得られず、更にサイクルが経過すると放電容量は急激に低下し、20サイクル目には放電容量が60%を下回った。これに対し、本発明電池Dでは、充放電初期には略100%の放電容量が得られたが、サイクルが経過すると放電容量が急激に低下し、200サイクル目には放電容量が60%を下回った。しかしながら、本発明電池A、B、C及び比較電池Eでは、充放電初期から略100%の放電容量が得られるだけでなく、200サイクル経過後も80%以上の放電容量が保持された。

【0056】これらの原因は、次のように考えられる。比較電池Fでは、負極活物質に炭素材料の1つであるグラファイトを用いているので、負極の作動電位が、金属リチウムの電位(水溶液の場合-3.045V vs. NHE)と同等であり、非常に卑である。一方、非水電解質として、1リットルのEMIBF₄に0.3モルのLiBF₄を溶解したものを用いているので、還元電位が比較的貴であるEMI⁺カチオンを有する常温溶融塩を用いていても、非水電解質としての還元電位が卑な電位にシフトする現象が認められるが、リチウム塩含有量が0.5mol/l未満であるので、非水電解質の還元電位が金属リチウム電位(水溶液の場合-3.045V vs. NHE)よりも貴な電位にまでシフトしない。

そのため、電池の充電によって電解質などが還元分解されてしまい、その結果、サイクル特性や充放電効率特性が低下する。

【0057】これに対して、本発明電池Dでは、非水電解質として、1リットルのEMIBF₄に2モルのLiBF₄を溶解したものを用いているので、還元電位が比較的貴であるEMI⁺カチオンを有する常温溶融塩を用いていても、非水電解質としての還元電位が卑な電位にシフトする現象が認められ、リチウム塩含有量が0.5mol/l以上であるので、非水電解質の還元電位が金属リチウム電位(水溶液の場合-3.045V vs. NHE)よりも卑な電位にシフトする。そのため、電解質

などを還元分解する作用が非常に小さく、その結果、比較電池Fに比較すれば、良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

【0058】更に、本発明電池A、B、C及び比較電池Eでは、負極活物質としてLi_{1+x}Ti_{1-x}O₄を用いていたため、負極の作動電位が金属リチウムの電位に対して約1.5V貴となり、電池の充電状態における負極活物質中のリチウムの活性度が金属リチウムや炭素材料中のリチウムに比較して低くなるので、電解質などを還元分解する作用が非常に小さく、その結果、更に良好なサイクル特性や充放電効率特性が得られる。

【0059】(4) 加熱試験

本発明電池A、B、C、D及び比較電池E、Fについて、加熱試験を行った。

【0060】【試験条件】上記充放電サイクル試験と同様の条件で初期容量の確認を行った電池を、10mAで9時間強制的に過充電後、ガスバーナー上約2cmの位置で燃焼させた。

【0061】【結果】比較電池Eでは、アルミラミネートフィルムが燃焼すると共に、電解質に引火して爆発的に燃焼した。しかし、本発明電池A、B、C、D及び比較電池Fでは、アルミラミネートフィルムは燃焼したが、電解質の燃焼は生じなかった。

【0062】比較電池Eでは、非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合してなる混合溶媒1リットルに、1モルのLiBF₄を溶解したものを用いており、これらの有機溶媒が、揮発しやすく、高温下で容易に気体となり、しかも、引火性が高いので、加熱試験によって容易に非水電解質が燃焼してしまう。従って、比較電池Eでは、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時における安全性や高温環境下における安全性が充分ではない。

【0063】これに対して、本発明電池A、B、C、D及び比較電池Fでは、非水電解質として、EMIBF₄や、N-ブチルビリジニウムイオン(BPy⁺)とBF₄⁻とかなるBPyBF₄などの常温溶融塩を用いている。これらの常温溶融塩は、常温で液状でありながら揮発性が殆どなく、高温保存によっても気体化することは殆どなく、しかも、難燃性又は不燃性を有する。それ故、これらの電池の非水電解質は、加熱試験によても容易に燃焼することはない。従って、これらの電池では、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時

における安全性及び高温環境下における安全性が優れている。

【0064】(結論) 以上の効果を相乗的に得ることができるために、本発明電池A、B、C、D、特に本発明電池A、B、Cは、比較電池E、Fに比較して、高い安全性及び優れた電池性能を有している。

【0065】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、非水電解質が4級アンモニウム有機物カチオンを有する常温溶融塩を主構成成分として含有しているので、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や、高温環境下において、高い安全性を発揮できる。

【0066】しかも、非水電解質がリチウム塩を0.5mol/l以上含有しているので、優れたサイクル特性や充放電効率特性を発揮でき、低温環境下における電池性能も充分なレベルに保持できる。

【0067】請求項2記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や高温環境下において、高い安全性を効果的に発揮できる。

【0068】請求項3記載の発明によれば、過充電、過放電、及びショートなどのアブユース時や高温環境下において、高い安全性をより効果的に発揮でき、更に、非水電解質中のリチウムイオンの移動度を充分に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解質リチウム二次電池の断面図である。

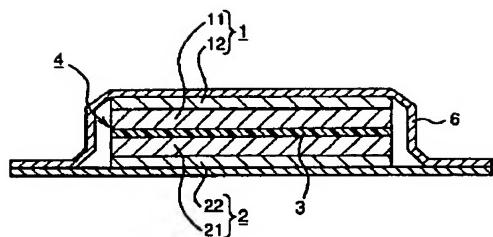
【図2】 本発明電池A、B、C及び比較電池Fに用いた各非水電解質と、EMIBF₄とのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

【図3】 本発明電池A、B、C、D及び比較電池E、Fの充放電サイクル特性を示す図である。

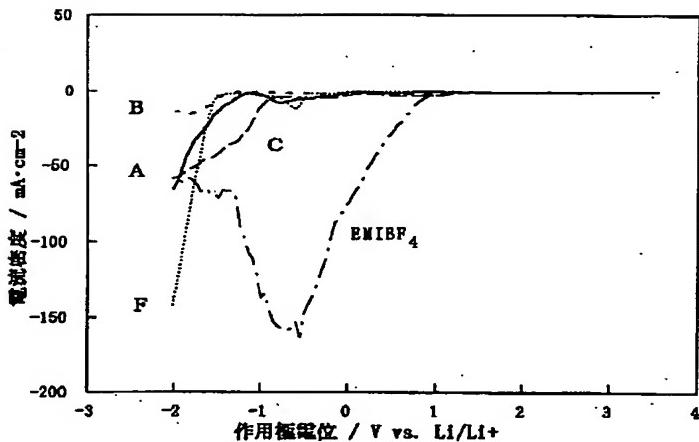
【符号の説明】

- 1 正極
- 1 1 正極合剤
- 1 2 正極集電体
- 2 負極
- 2 1 負極合剤
- 2 2 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 6 金属樹脂複合フィルム

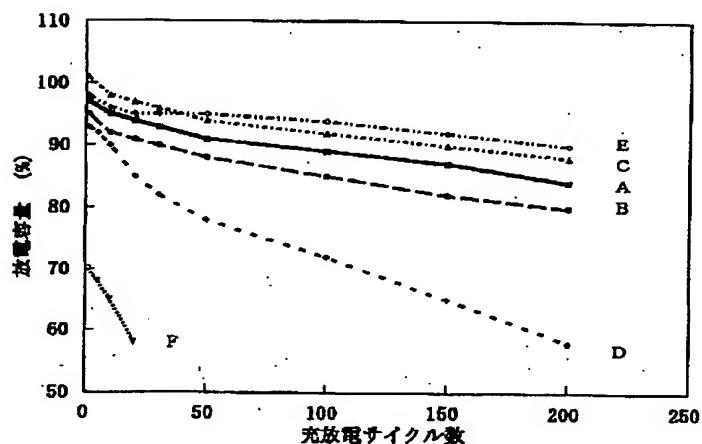
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 井土 秀一

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 佐野 茂

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 竹内 健一

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

F ターム (参考) 5H029 AJ12 AK03 AK05 AK18 AL02

AL03 AL04 AL06 AL07 AL08
AL12 AM00 AM07 AM09 AM16
BJ04 BJ12 DJ09 HJ02 HJ10